

(11) Publication number : 2001-308393

(43) Date of publication of application : 02.11.2001

(54) **LIGHT-EMITTING DIODE**

(57) **Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting diode of a long-wavelength conversion type, utilizing a semiconductor light-emitting element for emitting visible light and phosphor emitting visible light whose wavelength is longer than that, and where the emission brightness is significantly improved on a long wavelength range with less phosphor to be used.

SOLUTION: A light-emitting diode is provided with a light-emitting elements which emits visible light and a transmissive member which absorbs visible light from the light-emitting element and comprises a phosphor emitting visible light whose wavelength is longer than that. Here, the transmissive member comprises a pigment through which the wavelength emitted from the phosphor transmits while the light from the light-emitting element is reflected on it.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-308393

(P2001-308393 A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001. 11. 2)

(51) Int. C1. 7
H 01 L 33/00

識別記号

F I
H 01 L 33/00

テマコード (参考)
N 4H001
C 5F041

C 09 K 11/08
11/55 C P Q
11/64 C Q E

C 09 K 11/08
11/55 C P Q
11/64 C Q E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L

(全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-307497 (P2000-307497)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100

(22) 出願日 平成12年10月6日 (2000. 10. 6)

(72) 発明者 幸田 滋嗣

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

(31) 優先権主張番号 特願2000-46768 (P2000-46768)

(72) 発明者 佐々木 祥敬

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

(32) 優先日 平成12年2月18日 (2000. 2. 18)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

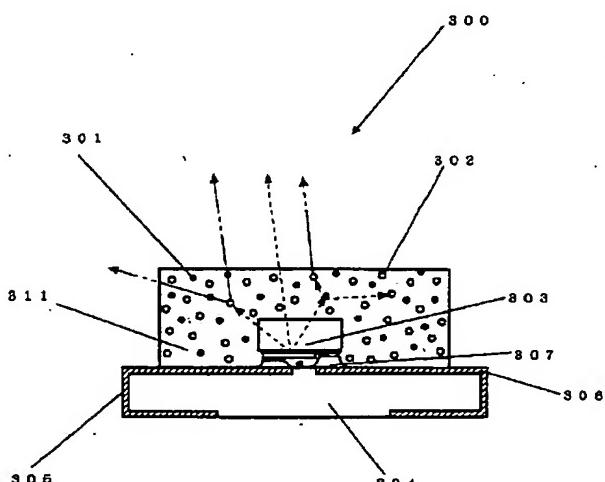
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】発光ダイオード

(57) 【要約】

【課題】可視光が発光可能な半導体発光素子とそれよりも長波長の可視光が発光可能な蛍光物質とを利用した長波長変換型発光ダイオードであって、蛍光物質の使用量を少なくしても長波長側の発光輝度を飛躍的に向上させることができる発光ダイオードを提供することを目的とする。

【解決手段】可視光が発光可能な発光素子と、発光素子からの可視光を吸収し、それよりも長波長の可視光が発光可能な蛍光物質が含有された透光性部材とを有する発光ダイオードであって、この透光性部材には、蛍光物質から発する波長を透過すると共に発光素子からの光を反射する顔料が含まれた発光ダイオードである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視光が発光可能な発光素子と、該発光素子からの可視光を吸収し、それよりも長波長の可視光が発光可能な蛍光物質及び顔料とを有する発光ダイオードであって、

前記顔料は、前記蛍光物質から発する波長を透過すると共に前記発光素子からの光を反射することを特徴とする発光ダイオード。

【請求項2】 前記顔料は、酸化チタン又は酸化ジルコニウムで被覆した雲母である請求項1に記載の発光ダイオード。

【請求項3】 前記酸化チタン又は酸化ジルコニウム上に酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化クロムから選択される少なくとも一種を有する顔料からなる請求項1乃至2に記載の発光ダイオード。

【請求項4】 前記発光素子が窒化物半導体を有すると共に前記蛍光物質がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体、ユウロピウム及び／又はセリウムで付活された窒素含有 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $a\text{MgO} \cdot b\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot c\text{Mn}$ 、 $d\text{MgO} \cdot e\text{TiO}_2 \cdot f\text{Mn} \cdot g\text{MgO} \cdot h\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 \cdot i\text{Mn} \cdot j\text{CaO} \cdot k\text{MnO} \cdot l\text{TiO}_2 \cdot m\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_{1-n}\text{V}_n)_2\text{O}_5 \cdot o\text{Eu}_2\text{O}_3$ から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の発光ダイオード。但し、 $2 \leq a \leq 6$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 3$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.05$ 、 $2.5 \leq g \leq 4$ 、 $0.0 \leq h \leq 1$ 、 $0.003 \leq i \leq 0.05$ 、 M_1 は Zn 、 Mg 、 Sr 、 Ba より選択される少なくとも1種。 $j+k+1=1$ 、 $0 < k \leq 0.4$ 、 $0.00001 \leq l \leq 0.2$ 、 M_2 は La 、 Y 、 Sc 、 Lu 、 Gd より選択される少なくとも1種。 $0.5 \leq m \leq 1.5$ 、 $0 < n \leq 1$ 、 $0.001 \leq o \leq 0.5$ である。

【請求項5】 前記窒化物半導体は、 In を含有すると共に前記イットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体は、 Gd を含有する請求項4に記載の発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は液晶のパックライト、照明光源、各種インジケーターや交通信号灯などに利用可能な発光ダイオードに係わり、可視光が発光可能な半導体発光素子とそれよりも長波長の可視光が発光可能な蛍光物質とを利用した長波長変換型発光ダイオードである。特に、本発明は、蛍光物質の使用量を少なくしても発光輝度を飛躍的に向上させることができる発光ダイオードを提供することにある。

【0002】

【従来技術】 今日、青色光が高輝度に発光可能な半導体発光素子である窒化物半導体($In_xGa_yAl_{1-x-y}$)

$(1-x-y, N, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1)$ を利用したLEDチップが開発された。窒化物半導体を利用した発光素子は、他の $GaAs$ 、 $AlInGaP$ 等の材料を利用した赤から黄緑色を発光する発光素子と比較して出力が高い、温度による色シフトが少ないなどの特徴を持っているものの、現在までのところ、緑色以上の波長を有する長波長域で高出力を得られにくいという傾向がある。他方、このLEDチップ上にLEDチップから放出された青色光の少なくとも一部を吸収して、黄色が発光可能な蛍光物質である $YAG : Ce$ 蛍光体などを配置させることによって白色系が発光可能な発光ダイオードをも本出願人が開発し、出願(国際公開番号WO 98/5078号)した。

【0003】 この発光ダイオードは、例えば図4の如き、1チップ二端子構造の比較的簡単な構成にも係わらず、マウントリード405とインナーリード406に電気的に接続させたLEDチップ403からの光と、LEDチップを被覆する透光性樹脂411中に含有された $YAG : Ce$ など蛍光物質からの光の混色光を凸レンズ404を介して白色を発光する。

【0004】 また、この発光ダイオードは蛍光物質の使用量を調節させることで、発光ダイオードから放出される混色光のうち、青味がかった白色から黄色味がかった白色などの光を任意に放出させることができる。更に、顔料を添加して選択的に他の波長として例えば黄色光や赤色光を得ることも考えられる。

【0005】 このような中、白色発光ダイオードは種々の分野に利用され始めているが、高輝度、低消費電力や長寿命である発光ダイオードの特性をいかし鉄道用など30 交通信号灯の分野において積極的に利用され始めている。特に、鉄道用の交通信号灯は電球をベースに発光色が規定されており、電球の色が白色とされている。そのため、黄色味がかった白色を高輝度に発光できる発光ダイオードが、特に求められている。

【0006】 しかしながら、単に発光ダイオードに含有される蛍光物質の含有量を増やすだけでは、発光色を調節できるものの発光輝度が低下する傾向にある。他方、蛍光物質の含有量を減らすと輝度を向上させることができるもののが発光色を調整することができないというトレ

40 ードオフの関係にある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本願発明は、蛍光物質の使用量を少なくさせつつ、高輝度に蛍光物質からの光を発光し色調を調整できる発光ダイオードを提供することにある。特に、可視光の長波長側においても高輝度に発光可能な発光ダイオードを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、可視光が発光50 可能な発光素子と、発光素子からの可視光を吸収してそ

れよりも長波長の可視光が発光可能な蛍光物質とを有する発光ダイオードであって、顔料は蛍光物質から発する波長を透過すると共に発光素子からの光を反射するものである。さらに、具体的には、可視光が発光可能な発光素子と、発光素子からの可視光を吸収して、それよりも長波長の可視光が発光可能な蛍光物質が含有された透光性部材とを有する発光ダイオードにおいて、この透光性部材には、蛍光物質から発する波長を透過すると共に発光素子からの光を反射する顔料が含有された発光ダイオードである。これによって、発光ダイオードの出力を低下することなく蛍光物質から選択された所望の波長を発光させることができる。

【0009】本発明の請求項2に記載の発光ダイオードは、顔料が酸化チタン又は酸化ジルコニウムで被覆した雲母である。これによって、高輝度に発光できる発光素子の近傍に配置させた場合においても劣化することなく、発光することができる。

【0010】本発明の請求項3に記載の発光ダイオードは、酸化チタン又は酸化ジルコニウム上に酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化クロムから選択される少なくとも一種を有する顔料である。これによって、更に色純度の低い所望の色を高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができます。

【0011】本発明の請求項4に記載の発光ダイオードは、発光素子が窒化物半導体を有すると共に前記蛍光物質がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体、ニウロピウム及び/又はセリウムで付活された窒素含有 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $a\text{MgO}\cdot b\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $c\text{Mn}$ 、 $d\text{MgO}\cdot e\text{TiO}_2$ 、 $f\text{Mn}$ 、 $g\text{MgO}\cdot h\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2$ 、 $i\text{Mn}$ 、 $j\text{CaO}\cdot k\text{MnO}\cdot \text{TiO}_2$ 、 $l\text{Pr}$ 、 $m\text{M}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{P}_{1-n}\text{V}_n)_2\text{O}_5$ 、 $o\text{Eu}_2\text{O}_3$ から選択される少なくとも1種である。但し、 $2 \leq a \leq 6$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 3$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.05$ 、 $2.5 \leq g \leq 4$ 、 $0.0 \leq h \leq 1$ 、 $0.003 \leq i \leq 0.05$ 、 M_1 は Zn 、 Mg 、 Sr 、 Ba より選択される少なくとも1種。 $j+k+1=1$ 、 $0 < k \leq 0.4$ 、 $0.00001 \leq l \leq 0.2$ 、 M_2 は La 、 Y 、 Sc 、 Lu 、 Gd より選択される少なくとも1種。 $0.5 \leq m \leq 1.5$ 、 $0 < n \leq 1$ 、 $0.001 \leq o \leq 0.5$ である。これによって、長期間に信頼性が高く高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができます。

【0012】本発明の請求項5に記載の発光ダイオードは、窒化物半導体は I_n を含有すると共にイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体は Gd を含有する発光ダイオードである。これによって、より長波長側で高輝度に発光させることができます。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者らは種々実験の結果、蛍

光物質を利用した発光ダイオードにおいて、特定の機能を持った顔料を蛍光物質と共に含有させることによって、容易な色調の選定及び発光輝度を大きく改善できることを見出し本発明を成すに至った。

【0014】すなわち、蛍光物質から発する波長を実質的に透過すると共に発光素子からの光を反射する顔料を選択する。これにより、発光輝度の低下を抑制しつつ、長波長が高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0015】発光素子からの可視光と、その光を蛍光物質によって変換し、より長波長側の可視光の混色光を利用する場合、発光スペクトルのうち、短波長の成分をカットすれば長波長成分を多くすることができる。

【0016】しかしながら、単に発光素子からの短波長成分をカットする顔料を添加すると、蛍光物質を励起する波長をもカットする。あるいは反射散乱等により吸収されることとなり発光輝度が低下する。また、蛍光物質の含有量を単に増やしても、発光素子から発光を効率よく吸収できないと共に、蛍光物質に反射散乱される。蛍光物質を透光性の樹脂やガラスなどの透光性部材に含有させている場合、透光性であっても蛍光物質が多くなると繰り返し反射・散乱等によって透光性樹脂等によって吸収される割合が多くなる。そのため、発光ダイオードから発光される出力が低下することとなる。

【0017】図3は、本発明のSMD型発光ダイオード300の模式的断面図である。サファイア基板上に窒化ガリウムであるバッファ層を介して窒化物半導体($A_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}_z\text{N}$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $X+Y+Z=1$)からなるpn接合が形成されている発光素子303を一对のリード電極305、306を有するガラスエポキシ基板304上に配置させたものである。発光素子303は、少なくとも窒化物半導体層からなる発光層を有している。こうした発光素子303の一方の面側に設けられた各電極は、フリップチップボンディングで一对のリード電極とそれぞれ半田やAgペーストなどの導電性ペースト307で電気的に接続されている。発光素子上には少なくとも発光素子から放出された光の一部を吸収してより長波長に変換可能な蛍光物質302を設けている。具体的にはエポキシ樹脂311中にセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体302が含有されている。

【0018】蛍光物質302は、ガラスやエポキシ樹脂、シリコーン、アクリル樹脂などの透光性樹脂中に含有させ発光素子上に直接被覆させてても良いし、他の透光性樹脂などを介して配置させても良い。また、蛍光物質含有の透光性樹脂上に発光素子を配置させることもできる。さらには、凹部内に蛍光物質含有の透明樹脂などを全て充填しても良いし、発光素子から放出される光の一部が変換できるなら種々の位置に配置させることもできる。

【0019】この発光ダイオード300では、特に、この蛍光物質302から発する波長の少なくとも一部を透過すると共に、発光素子303からの光を反射する顔料301を蛍光物質302と共に透光性樹脂311中に含有させてある。より具体的には、本発明に用いられる顔料301は、上述のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体302と共に透光性部材であるエポキシ樹脂311中に混合拡散されている。顔料301は非不透明からなる結晶性フレーク基質のマイカ上に酸化チタンからなる金属酸化物層を被覆したものである。

【0020】このような、エポキシ樹脂中にセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体302とマイカを酸化チタンで被覆した顔料301とを混合拡散させた透光性部材311を発光素子303上に被覆硬化させることによって黄色系が高輝度に発光可能な発光ダイオード300を形成させることができる。なお、本発明の発光ダイオード300は、このようなSMD型発光ダイオード300に限らず、表示ディスプレイ、8セグメント型や図1の如き砲弾型など種々の形態の発光ダイオードに利用できることは言うまでもない。以下、本発明に用いられる発光ダイオードの各構成について詳述する。

【0021】(顔料101、201、301) 本発明に用いられる顔料101、201、301は、蛍光物質から発する波長を透過すると共に発光素子からの光を反射するものである。特に、非不透明からなる結晶性フレーク基質上に金属酸化物層を被覆したものが好適に用いられる。このような構成にすれば、金属酸化物層の光の干渉現象によって顔料に入射される入射光の一部が反射する。他方、その補色となる光が非不透明からなる結晶性フレークを透過する。そのため、顔料はそれぞれ反射光と透過光とを生ずる。

【0022】本発明においては、発光素子からの可視光を反射光として利用し、蛍光物質によって波長変換させた可視光を透過光として利用する。そのため、図3で本発明の特徴を示すと、発光素子303からの可視光(図3中の波線の矢印)は顔料301によって反射され蛍光物質302により多く吸収されることとなる。他方、蛍光物質302からの可視光(図3中の二点差線の矢印)は、顔料301に多くが吸収されることなく透過するため全体としての発光出力が下がることもない。したがって、蛍光物質302を利用して蛍光物質と同色形の色を出すために、顔料301を加えることによって蛍光物質302の使用量を少なくできる。また、蛍光物質302の使用量が少ないために発光出力の低下をも抑制することができる。

【0023】本発明に用いられる顔料としては、蛍光物質から発する波長を透過すると共に前記発光素子からの光を反射する種々の顔料を利用することができます。特

に、顔料には有機顔料と無機顔料がある。しかしながら、窒化物半導体発光素子を利用し、直接接するなどの発光素子近傍に配置させた場合は、発光素子の出力が大きいため顔料自体の劣化が大きな問題となる。発光ダイオードに用いられる顔料は、樹脂などによって保護されるものの内部に含まれた水分や外部から浸入した水分がある。また、駆動用の電気、さらには外来光などもあり極めて厳しい環境下においても安定して使用できる必要がある。そのため、無機顔料が好ましい。

10 【0024】このような顔料は本発明の蛍光物質と共にモールド部材中に含有させても良いし、蛍光物質含有の第一のモールド部材上に顔料が含有された第二のモールド部材上に配置させても良い。

【0025】また、本発明の反射透過の効果を高めるためにはフレーム形状であることが好ましい。フレーム形状とは、長さと幅が類似の大きさを持ち、それ以外の辺よりも極めて大きい特色をもった粒子のことである。本発明に好適なフレークとしては、大きい方の寸法が約2から15ミクロンであり、厚さが約0.02から5ミクロンが好ましい。また、主な粒度は5μmから125μmが好ましく、より好ましくは、10μmから60μmである。

【0026】具体的には、非不透明フレーク状生成物として、雲母を利用して酸化チタン又は酸化ジルコニウムで被覆したものが挙げられる。このように雲母で被覆した酸化チタンなど酸化物被膜の厚さを選択することで、どの波長域で反射してどの波長域で透過するかを選択することができる。より具体的には発光素子からの青色光を反射して蛍光物質からの黄色光を透過させる場合、雲母上に厚さが約60nmから80nmの厚みで酸化チタンなどを付着させればよい。主な粒度は10から60μmが好ましい。酸化チタンの被覆率は約52%が好ましい。更に、酸化チタンや酸化ジルコニウム上に酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化クロムから選択される少なくとも一種の酸化物で被覆させることでこれらの色を加えることもできる。

【0027】本発明に用いられる具体的顔料の一例として、二酸化チタンで被覆した雲母の形成方法を示す。遊離酸の含有量が0.002から3Nである0.001から3モルのチタン塩水溶液と、0.025Nから10Nの含水アルカリ金属塩基とを温度約5.0から100℃及びpH0.5から5.0である雲母を懸濁した液中に同時に供給することで形成させることができる。

【0028】(蛍光物質102、202、302) 本発明の発光ダイオードに用いられる蛍光物質は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体、ユウロピウム及び/又はセリウムで付活された窒素含有 $C_{a}O - Al_2O_3 - SiO_2$ 、 $aMgO \cdot bLi_2O \cdot Sb_2O_3$ 、 cMn 、 $dMgO \cdot eTiO_2$ 、 fMn 、 $gMgO \cdot hMgF_2$ 、 GeO_2 、 iMn 、 $jCaO$

7
 $\cdot kM_1O \cdot TiO_2 : 1Pr, mM_2^2O_3 \cdot (P_{1-n}V_n)_2O_5 : oEu_2O_3$ から選択される少なくとも1種である(但し、 $2 \leq a \leq 6$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 3$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.05$ 、 $2.5 \leq g \leq 4.0$ 、 $0 \leq h \leq 1$ 、 $0.03 \leq i \leq 0.05$ 、M1はZn、Mg、Sr、Baより選択される少なくとも1種。 $j+k+1=1$ 、 $0 < k \leq 0.4$ 、 $0.00001 \leq l \leq 0.2$ 、M2はLa、Y、Sc、Lu、Gdより選択される少なくとも1種。 $0.5 \leq m \leq 1.5$ 、 $0 < n \leq 1$ 、 $0.001 \leq o \leq 0.5$ である。)。本願発明の発光ダイオードに用いられるフォトルミネセンス蛍光体102、202、302は、半導体発光層から発光された可視光や紫外線で励起されて発光するフォトルミネセンス蛍光体である。具体的なフォトルミネセンス蛍光体例として、青色系が発光可能な発光素子との補色により白色系が発光可能な蛍光物質としてセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体が挙げられる。また、 $Mg_6Li_6Sb_6O_{13}$: Mnや Mg_2TiO_4 : Mnなどの蛍光物質等、上述した蛍光物質を複数混合した蛍光物質をも利用することができる。本発明においては、発光素子からの光を受けて励起され、それよりも長波長の可視光を発光可能な種々の蛍光物質を好適に利用することができるものである。なお、より好適な蛍光物質としてセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体について以下に示す。

【0029】本明細書において、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、Lu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換し、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体を、GaとInの何れか又は両方で置換する蛍光作用を発する蛍光体を含む広い意味に使用する。

【0030】更に詳しくは、一般式 $(Y_zGd_{1-z})_3A_1_5O_{12}$: Ce(但し、 $0 < z \leq 1$)で示されるフォトルミネッセンス蛍光体や一般式 $(Re_{1-a}Sm_a)_3Re'sO_{12}$: Ce(但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re'は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。)で示されるフォトルミネッセンス蛍光体である。

【0031】本発明に用いられる顔料と、フォトルミネセンス蛍光体及び樹脂などとの比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより白色を含め電球色など任意の色調を高輝度に提供させることができる。

【0032】本発明に用いられる顔料及び/又はフォトルミネセンス蛍光体の分布は、顔料やフォトルミネセンス蛍光体を含有する部材、形成温度、粘度や顔料やフォ

トルミネセンス蛍光体の形状、粒度分布などを調整させることによって種々形成させることができる。したがつて、使用条件などにより蛍光物質の分布濃度を、種々選択することができる。なお、均一発光させるためには、顔料と蛍光物質とが均一に分布していることが好ましいが使用態様によって種々選択することができる。

【0033】本発明の顔料である酸化チタン又は酸化ジルコニウムで被覆した雲母やセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は、特に10 LEDチップと接する、あるいは近接して配置され照射強度として $(E_e) = 3W \cdot cm^{-2}$ 以上 $10W \cdot cm^{-2}$ 以下においても高効率に十分な耐光性を有し、優れた発光特性の発光ダイオードとすることができる。

【0034】この蛍光物質は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークを $450nm$ 付近にさせることができる。また、発光ピークも、 $580nm$ 付近にあり $700nm$ までそを引くブロードな発光スペクトルを持つ。

【0035】また、本願発明に用いられるフォトルミネセンス蛍光体は、結晶中にGd(ガドリニウム)を含有することにより、 $460nm$ 以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Gdの含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Gdの置換量を多くすることで達成できる。一方、Gdが増加すると共に、青色光によるフォトルミネセンスの発光輝度は低下する傾向にある。

【0036】しかも、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち、Alの一部をGaで置換することで発光波長が短波長側にシフトする。また、組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長側にシフトする。

【0037】AlをGaに置換させる場合、発光効率と発光波長を考慮して $Al : Ga = 6 : 4$ から $1 : 1$ の間の比率に設定することが好ましい。同様に、Yの一部をGdで置換することは $Y : Gd = 9 : 1$ から $1 : 9$ の範囲の比率に設定することが好ましく、 $4 : 1$ から $2 : 3$ の範囲に設定することがより好ましい。Gdへの置換が2割未満では、緑色成分が大きく赤色成分が少なくななる。また、Gdへの置換が6割以上では、赤み成分が増えるものの輝度が急激に低下する傾向にある。特に、LEDチップの発光波長によるがイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち $Y : Gd = 4 : 1$ から $2 : 3$ の範囲とすることにより1種類のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を用いて黒体放射軌跡におおよそ沿って白色光が発光可能な発光ダイオードとすることができます。なお、 $Y : Gd = 2 : 3$ より多く、 $1 : 4$ では輝度が低くなるものの電球色が発光可能な発光ダイオードとすることができます。また、Ceの含有(置換)は、 0.003 から 0.5 が好ましい。

【0038】本願発明のフォトルミネセンス蛍光体は、このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することができる。また、254 nmや365 nmなどのHg輝線ではほとんど励起されず450 nm付近などの青色系LEDチップからの光による励起効率が高い。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられるなど窒化物半導体の青色系発光を白色系の発光に変換するための理想条件を備えており、本発明の顔料との相性も極めて優れている。

【0039】このようなフォトルミネセンス蛍光体は、Y、Gd、Ce、Al及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を塗酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフランクスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空気中1350～1450°Cの温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、つぎに焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

【0040】本願発明の発光ダイオードにおいて、このようなフォトルミネセンス蛍光体は、2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体や他の蛍光体を混合させてもよい。

【0041】他にも青色、青緑色や緑色を吸収して赤色が発光可能な蛍光物質である、ユウロピウム及び／又はセリウムで付活されたサファイア（酸化アルミニウム）蛍光体やユウロピウム及び／又はセリウムで付活された窒素含有CaO-Al₂O₃-SiO₂蛍光体（オキシナイトライド蛍光硝子）などが挙げられる。これらの蛍光体を利用して、発光素子からの光と蛍光体からの光の混色により白色光を得ることもできる。

【0042】ユウロピウム及び／又はセリウムで付活された窒素含有CaO-Al₂O₃-SiO₂蛍光体は、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化珪素及び酸化カルシウムなどの原料に希土類原料を所定に混合した粉末を窒素雰囲気下において1300°Cから1900°C

（より好ましくは1500°Cから1750°C）において溶融し成形させる。成型品をボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して蛍光体を形成させることができる。これにより450 nmにピークをもつた励起スペクトルと約650 nmにピークがある青色光により赤色発光が発光可能なEu及び／又はCrで付活されたCa-Al-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子とすることができる。

【0043】なお、ユウロピウム及び／又はセリウムで付活されたCa-Al-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子の窒素含有量を増減することによって発光スペ

クトルのピークを575 nmから690 nmに連続的にシフトすることができる。同様に、励起スペクトルも連続的にシフトさせることができる。そのため、Mg、Znなどの不純物がドープされたGaNやInGaNを発光層に含む窒化ガリウム系化合物半導体からの光と、約580 nmの蛍光体の光の合成光により白色系を発光させることができる。特に、約490 nmの光が高輝度に発光可能なInGaNを発光層に含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光素子との組合せに理想的に発光を得ることもできる。

【0044】また、上述のCeで付活されたYAG系蛍光体とユウロピウム及び／又はセリウムで付活された窒素含有Ca-Al-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子とを組み合わせることにより青色系が発光可能な発光素子を利用してRGB（赤色、緑色、青色）成分を高輝度に含む極めて演色性の高い発光ダイオードを形成させることもできる。このため、所望の顔料を添加するだけで任意の中間色も極めて簡単に形成させることができる。

【0045】また、 $a\text{MgO} \cdot b\text{Li}_2\text{O} \cdot S\text{b}_2\text{O}_3 \cdot c\text{Mn} \cdot d\text{MgO} \cdot e\text{TiO}_2 \cdot f\text{Mn} \cdot g\text{MgO} \cdot h\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 \cdot i\text{Mn} \cdot j\text{CaO} \cdot k\text{M1O} \cdot \text{T1O}_2 \cdot l\text{Pr} \cdot m\text{M2}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_{1-n}\text{V}_n)_2\text{O}_5 \cdot o\text{Eu}_2\text{O}_3$ などの蛍光物質を利用することで、発光素子から放出された高エネルギー光を長時間近傍で高輝度照射した場合であっても発光色の色ズレや発光輝度の低下が極めて少ない赤色系の発光波長成分である長波長成分を高輝度に有する発光ダイオードを形成させることができる

（但し、 $2 \leq a \leq 6$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 3$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.05$ 、 $2.5 \leq g \leq 4$ 、 $0.0 \leq h \leq 1$ 、 $0.003 \leq i \leq 0.05$ 、M1はZn、Mg、Sr、Baより選択される少なくとも1種。 $j+k+1=1$ 、 $0 < k \leq 0.4$ 、 $0.00001 \leq l \leq 0.2$ 、M2はLa、Y、Sc、Lu、Gdより選択される少なくとも1種。 $0.5 \leq m \leq 1.5$ 、 $0 < n \leq 1$ 、 $0.001 \leq o \leq 0.5$ である。）。

【0046】本発明において、上述した蛍光物質を複数用いることにより、発光装置からの光のRGB波長成分を増やすことや赤色の発光波長を含む種々の発光色を発光させることができる。例えば、Mg₂TiO₄蛍光体、及びセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を、本発明の顔料と共に用いることにより、より赤みの強い発光成分を含んだ白色系又は黄色系の中間色を、少量の蛍光物質で高輝度に得ることができる。本発明においては何れの蛍光体も無機蛍光体であり、有機の光散乱剤やSiO₂などを利用して高コントラストと優れた量産性が両立した発光ダイオードを形成させることができる。

【0047】（発光素子103、203、303）発光

素子であるLEDチップ103、203、303は、図1に代表されるように、透光性部材に埋設されが好ましい。本願発明の発光ダイオードに用いられるLEDチップとは、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を効率良く励起できる窒化物系化合物半導体である。ここで、窒化物系化合物半導体（一般式 $In_xGa_{j-x}Al_kN$ 、但し、 $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k, i+j+k=1$ ）としては、 $InGaN$ や各種不純物がドープされた GaN を始め、種々のものが含まれる。発光素子であるLEDチップは、MOCD法等により基板上に $InGaN$ や GaN 等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。特に、本願発明においては、LEDチップの活性層を $InGaN$ からなる多重量子井戸構造とすることにより、フォトルミネセンス蛍光体の劣化がなく、より高輝度に発光する発光ダイオードとして利用することができる。

【0048】窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO等の材料が用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いることが好ましい。このサファイヤ基板上にGaN、AlN等のバッファー層を形成し、その上にpn接合を有する窒化ガリウム半導体を形成させる。窒化ガリウム系半導体は、不純物をドープしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、p型ドーパンドであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドープさせる。窒化ガリウム系化合物半導体は、p型ドーパントをドープしただけではp型化しにくいためp型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。エッチングなどによりp型半導体及びn型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。

【0049】次に、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後（ハーフカット）、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライブライン（経線）を例えれば

基盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして窒化ガリウム系化合物半導体であるLEDチップを形成させることができる。

【0050】本願発明の発光ダイオードにおいて、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体を発光させる場合は、フォトルミネセンス蛍光体との補色関係や樹脂劣化等を考慮して発光素子の主発光ピーク波長は400nm以上530nm以下の範囲にあることが好ましく、420nm以上490nm以下がより好ましい。LEDチップとフォトルミネセンス蛍光体との効率をそれぞれより向上させるためには、450nm以上475nm以下の範囲にあることがさらに好ましい。なお、本願発明のLEDチップにくわえて、蛍光物質を励起しないLEDチップと一緒に用いることもできる。また、発光素子として半導体レーザーを利用することもできる。

【0051】（透光性部材111、211、311）本発明に好適に用いられる透光性部材111、211、311とは、LEDチップからの発光の少なくとも一部を反射すると共にフォトルミネセンス蛍光物質からの光の少なくとも一部を透過する顔料が含有されるものである。透光性部材の具体的な材料としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーンなどの耐候性に優れた透明樹脂やガラスなどが好適に用いられる。また、顔料と共にフォトルミネセンス蛍光体を含有させても良い。更に、顔料及びフォトルミネッセンス蛍光体にくわえて拡散材を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。特に、酸化珪素を高輝度蛍光物質と共に用いた場合、信頼性及び色ムラが大きく改善され、色調がより収束される傾向にある。これらの透光性部材をモールド部材としてLEDチップ上に配置させても良いし、ダイボンド樹脂として利用することもできる。また、他の透明な部材を介して、顔料及び蛍光物質が含有された透光部材を配置させても良い。

【0052】（リード電極105、106、205、206、305、306）本発明のリード電極105、106、205、206、305、306は、LEDチップの各電極と電気的に接続させたものであり、発光ダイオードの形態によって種々の形状を取ることができる。具体的には、砲弾型の発光ダイオードでは、LEDチップ及び顔料、蛍光物質を配置させることができマント・リードと、LEDチップの他方の電極とを金線などによって、電気的に接続させたインナー・リードで構成することができる。また、SMD型LEDなどの場合は、一対の金属板をリード電極として構成することができる。

【0053】これらリード電極は、導電性ワイヤーであるボンディングワイヤー等との接続性及び電気伝導性が

良いことが求められる。具体的な材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅及び銅、金、銀をメッキしたアルミニウム、鉄、銅等が挙げられる。以下、本発明の実施例について詳述するがこれのみに限られるものでないことは言うまでもない。

【0054】

【実施例】(実施例1) 本発明の発光ダイオードとして、図1の如き長波長変換型のSMD型発光ダイオード100を形成させる。発光素子103として、InGaNからなる発光層を有し主発光ピークが470nmのLEDチップを用いる。LEDチップは、MOCVD法を利用して形成する。具体的には、反応室内に洗浄したサファイア基板を配置させる。反応ガスとして、TMG(トリメチル)ガス、TMI(トリメチルインジウム)ガス、TMA(トリメチルアルミニウム)ガス、アンモニアガス及びキャリアガスとして水素ガス、さらには不純物ガスとしてシランガス及びシクロペンタジアマグネシウムを利用して成膜させる。

【0055】発光素子の層構成として、サファイア基板上に低温バッファ層であるGaN、結晶性を向上させるノンドープGaN(厚さ約15000Å)、電極が形成されn型コンタクト層として働くSiドープのGaN(厚さ約21650Å)、結晶性を向上させるノンドープのGaN(厚さ約3000Å)、n型クラッド層としてノンドープのGaN(厚さ約50Å)、SiをドープしたGaN(厚さ約300Å)の超格子からなる多層膜、その上に形成される発光層の結晶性を向上させる、ノンドープのGaN(厚さ約40Å)と、ノンドープのInGaN(厚さ約20Å)の超格子からなる多層膜、多重量子井戸構造からなる発光層として、ノンドープのGaN(厚さ約200Å)と、InGaN(厚さ約20Å)の多層膜、p型コンタクト層として働くMgがドープされたInGaN(厚さ約25Å)とMgがドープされたGaN(厚さ約40Å)の超格子からなる多層膜及びp型コンタクト層であるMgがドープされたGaN(厚さ約1200Å)を成膜させる。

【0056】こうして成膜した窒化物半導体が成膜された半導体ウェハを部分的にエッチングして、p型及びn型コンタクト層を露出させる。スパッタリング法を利用して、各コンタクト層上にn型及びp型の電極を形成させた後に、個々の発光素子に分割して青色が発光可能なLEDチップを形成させる。

【0057】つぎに、本発明の顔料101として、遊離酸の含有量が0.3Nである0.03モルのチタン塩水溶液と、0.21Nの含水アルカリ金属塩基とを温度約75℃及びpH3.5である雲母を懸濁した液中に同時に供給し二酸化チタンで被覆した雲母を形成させる。雲母を被覆する二酸化チタンは約70nmの厚みで被覆されている。これによって、顔料は青色光を反射し黄色光を透過する。更に、本発明に用いられる蛍光物質102

は、Y、Gd、Ce及びAlの原料として酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を謬酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフランクスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空気中1350～1450°Cの温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボーリミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。こうして、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ を本発明の蛍光物質として形成させる。

【0058】顔料1wt%、蛍光物質20wt%を透光性部材111であるシリコーン樹脂に含有させる。このシリコーン樹脂をLEDチップが金線107で一対のリード電極105、106に接続させた筐体の凹部109内に充填し硬化させて発光ダイオードを形成させる。これによって、CIEの色度表でx、y = (0.46、0.50)の黄色光が高輝度に発光可能な発光ダイオードとができる。

【0059】(比較例1) 本発明の顔料を添加しない以外は同様にして、同様の色度点となる発光ダイオードを形成させる。同様の色度点とするためには、蛍光物質の含有量は50wt%にもなり、実施例1の出力の約50%に低下する。これによって、本発明の発光ダイオードが白色系など色純度の低い長波長側においても高輝度に発光可能なことが分かる。

【0060】(実施例2) 同じ励起光源の可視発光スペクトラルで異なる色が発光可能である、 $(Y_{0.995}Gd_{0.005})_3Al_5O_{12}:Ce$ とEu及びCrで付活された窒素含有CaO-Al₂O₃-SiO₂蛍光体の2種類の蛍光体を用いる以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを形成させる。これによって、実施例1よりも高いコントラスト比を得られる発光ダイオードとができる。

【0061】(実施例3) 実施例1で用いた蛍光物質の量を一定にしつつ、実施例1で用いた顔料の量を4.0wt%から5.0wt%、6.0wt%、7.0wt%まで、変化させた発光ダイオードを形成させたところ、顔料の量を増やすにしたがって、発光出力を低下させることなく赤色系に色調が変わること。

【0062】(実施例4) 蛍光物質30wt%を透光性部材111であるシリコーン樹脂に含有させ、前記蛍光物質の量を一定にしつつ、実施例1と同様の顔料の酸化チタン表面に酸化鉄を被覆した被覆顔料を0.1wt%から0.2wt%、0.3wt%まで変化させて含有させて発光ダイオードを形成する。なお、酸化鉄の被覆率は約22%であり、本実施例で用いる被覆顔料は、赤味のある金色の光沢を有する。被覆顔料の量を増やすにしたがって、発光出力を低下させることなく黄色からアン

バー、赤色系へと色調が変化する。

【0063】(実施例5) 蛍光物質として、同じ励起光源の可視発光スペクトルで異なる色が発光可能である、 $Mg_2TiO_4 : Mn$ 蛍光体及び $(Y_{0.995}Gd_{0.005})_3Al_5O_{12} : Ce$ 蛍光体の2種類の蛍光物質を用い、実施例4と同様の被覆顔料を用いる以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを形成すると、アンバーの光が高輝度及び高出力で発光可能な発光ダイオードとすることができる。また、酸化鉄の被覆率を変化させることにより赤色系又は緑色系の黄色、ピンク系の中間色、アンバー、及び紫色と、様々な発光色を得ることが可能である。

【0064】(実施例6) 本発明の発光ダイオードとして、図2のごときSMD型発光ダイオードを形成させた。本実施例では、実施例4と同様の被覆顔料を用いる。形成された発光ダイオードは、深さ約 $600\mu m$ のキャビティ20.9内に金線20.7でリード電極20.5、20.6とワイヤーボンディングさせた実施例1と同等のLEDチップ20.3が配置されている。LEDチップ20.3上には、シリコーン樹脂21.2中にYAG:Ce 蛍光体2.0.2を10wt%含有させたものを塗布硬化させる。次に、LEDチップがYAG:Ce 蛍光体が入った蛍光層で被覆された上に、シリコーン樹脂21.1中に雲母を酸化チタン及び酸化鉄で被覆させた顔料20.1を2wt%含有させたもので塗布硬化させた。結果的には、キャビティ内に、厚さ約 $450\mu m$ の蛍光体層と、厚さ約 $150\mu m$ の顔料層が形成された。この発光ダイオードのリード電極20.5、20.6に電流を流したところ、ピンク色が発光可能な発光ダイオードとことができる。この実施例は、実施例1の発光ダイオードに比べ出力が高いが、量産性は低下する。

【0065】

【発明の効果】本発明の発光ダイオードでは、特に、450nmから470nmの青色LEDで励起する蛍光物質を使用して、励起された波長のみを封止部材としても働く透光性部材の外部へと放出する無機顔料とで構成させる。そのため、青色を発光するLEDより比較的簡単に緑色、黄色、橙又は赤色発光の発光ダイオードを形成することができる。また、この波長は封止樹脂などに混合する蛍光物質と無機顔料が同一でも量を変更するだけで変化させることができ、従来のLEDにはない、色純度の低いピンクなどの中間色系、及び紫色の発光も可能となる。つまり、本発明で選択された蛍光物質及び顔料を発光ダイオードに用いることにより、それらの混合割合を調整するだけで、簡単にCIE色度図の馬蹄形内のほとんどの色を発光させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。

【図2】 本発明の他のSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。

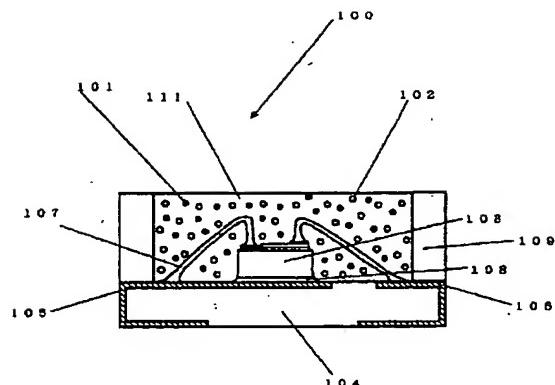
【図3】 本発明の別のSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。

【図4】 本発明と比較のために示した砲弾型発光ダイオードの模式的断面図である。

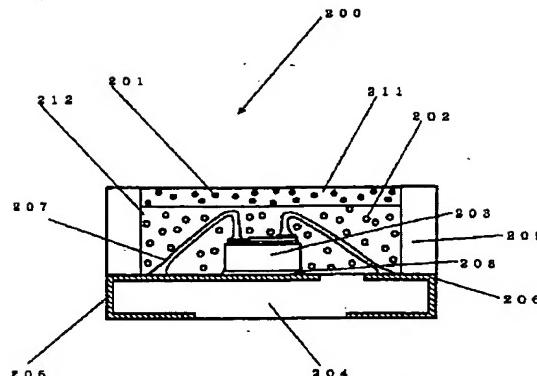
【符号の説明】

- | | |
|----|--|
| 10 | 100…SMD型発光ダイオード |
| | 101…蛍光物質から発する波長を透過すると共に発光素子からの光を反射する顔料 |
| | 102…蛍光物質 |
| | 103…LEDチップ |
| | 104…基板 |
| | 105、106…リード電極 |
| | 107…金線 |
| | 108…ダイボンド樹脂 |
| | 109…キャビティ |
| 20 | 111…透光性部材 |
| | 200…SMD型発光ダイオード |
| | 201…蛍光物質から発する波長を透過すると共に発光素子からの光を反射する顔料 |
| | 202…蛍光物質 |
| | 203…LEDチップ |
| | 204…基板 |
| | 205、206…リード電極 |
| | 207…金線 |
| | 208…ダイボンド樹脂 |
| | 209…キャビティ |
| | 211…顔料が添加された透光性部材 |
| | 212…蛍光物質が添加された透光性部材 |
| 30 | 300…SMD型発光ダイオード |
| | 301…蛍光物質から発する波長を透過すると共に発光素子からの光を反射する顔料 |
| | 302…蛍光物質 |
| | 303…フリップチップ型LEDチップ |
| | 304…基板 |
| | 305、306…リード電極 |
| | 307…半田など導電性部材 |
| | 311…顔料や蛍光物質が含有された透光性部材 |
| 40 | 400…砲弾型発光ダイオード |
| | 403…LEDチップ |
| | 404…凸レンズ状透光性樹脂 |
| | 405、406…リード電極 |
| | 407…金線 |
| | 411…蛍光物質が添加された透光性部材 |

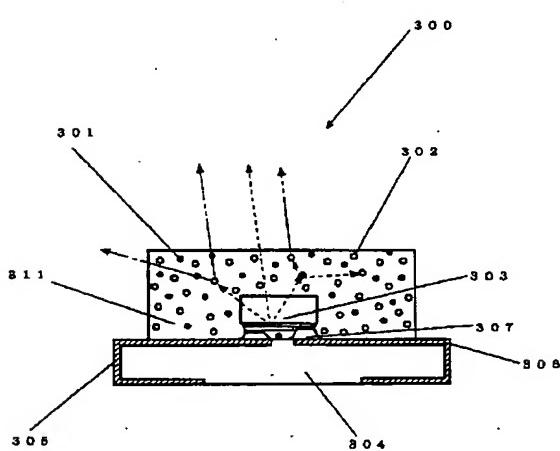
【図1】



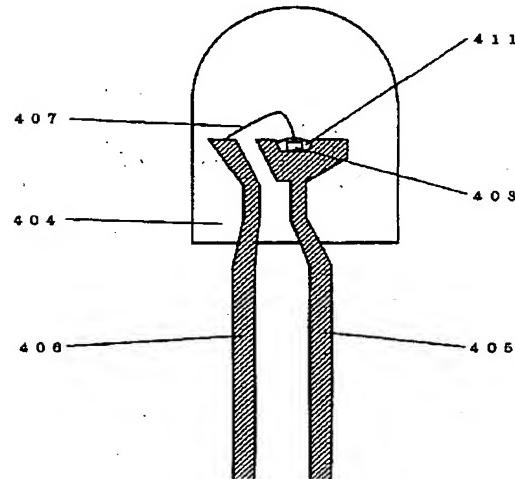
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 09 K 11/66
11/74
11/80
11/83

識別記号

C P T
C P Z
C P M
C Q A

F I

C 09 K 11/66
11/74
11/80
11/83

テマコード(参考)

C P T
C P Z
C P M
C Q A

F ターム(参考) 4H001 CA04 CC15 XA03 XA08 XA09
XA12 XA13 XA14 XA15 XA20
XA21 XA22 XA23 XA30 XA32
XA38 XA39 XA51 XA56 XA57
XA64 XA71 YA25 YA58 YA59
YA63

5F041 AA11 CA34 CA40 DA43 DA58
EE25

BEST AVAILABLE COPY